

УДК 504.3:551.510.42 (571.16)

Исследование состава пылевого аэрозоля на фоновой и городской станциях наблюдения в Томском регионе зимой 2012/13 г.

А.В. Таловская¹, Д.В. Симоненков², Е.А. Филимоненко¹,
Б.Д. Белан², Е.Г. Язиков¹, Д.А. Рычкова¹, С.С. Ильенок^{1*}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 28.03.2014 г.

Приводится анализ квазисинхронного исследования химического, минерального и дисперсного состава твердых частиц аэрозолей, накопленных в снежном покрове, и измеренных за весь период снегонакопления счетных концентраций аэрозоля размером $> 0,25 \text{ мкм}$ в приземном воздухе фоновой и городской наблюдательных станций Института оптики атмосферы СО РАН в зимний сезон 2012/13 г. Сопоставление данных состава аэрозоля с синоптической информацией показывает значимую связь между ними и с наиболее вероятными антропогенными ближними и дальними источниками в обоих пунктах измерений. Данные электронно-микроскопических исследований позволили выявить минеральные формы макро- и микроэлементов в составе субмикронной и грубодисперсной фракций аэрозоля в приземном слое воздуха и аккумулированных в снеговом покрове.

Ключевые слова: атмосферный аэрозоль, снег, тяжелые металлы, редкоземельные элементы, сканирующий электронный микроскоп, формы нахождения, дисперсный состав; atmospheric aerosols, snow, heavy metals, rare-earth elements, scanning electron microscopy, modes of occurrence, dispersion.

Введение

Одной из актуальных проблем исследования атмосферного аэрозоля является идентификация происхождения аэрозольных частиц [1, 2]. На данный момент однозначного и одновременно простого способа определения их происхождения не существует. Для оценки вклада различных источников в аэрозоль необходима организация эффективной схемы или комбинации схем пробоотбора аэрозоля с последующим определением химического, минерального и дисперсного состава как маркеров его происхождения. Эта методика вполне может базироваться на сочетании использования различных естественных природно-географических особенностей относительного расположения пунктов пробоотбора, что будет максимально способствовать корректному математическому и метеосиноптическому анализу его результатов.

С этих позиций нами предпринята попытка комплексного анализа дисперсного, элементного

и минерального состава пылевых аэрозольных частиц, взвешенных в воздухе, а также осевших на снежной покрове, на территории фоновой и городской наблюдательных станций Института оптики атмосферы СО РАН (ИОА СО РАН) в зимний сезон 2012/13 г. Такие данные важны для получения более полного представления о миграции аэрозолей с комплексом химических элементов в снежном покрове и приземном воздухе, а также о происхождении аэрозолей в зимний период и формах нахождения элементов в их составе.

Методика исследования

Комплексное исследование пылевого аэрозоля в зимний сезон 2012/13 г. на территории Томского региона осуществлялось на двух площадках – урбанизированной и регионально-фоновой. Первый пункт отбора проб располагался на территории, прилегающей к Станции высотного зондирования ИОА СО РАН в Академгородке, на восточной окраине южного округа г. Томска ($56^{\circ}29' \text{ с.ш.}, 85^{\circ}04' \text{ в.д.}$, высота 170 м над у. м). Второй – на полигоне-обсерватории ИОА СО РАН «Фоновый» на правом берегу р. Оби, в 5 км севернее от п. Киреевск и в 60 км западнее от г. Томска ($56^{\circ}25' \text{ с.ш.}, 84^{\circ}04' \text{ в.д.}$, высота 80 м над у. м). Соответствующая

* Анна Валерьевна Таловская (talovskaj@yandex.ru);
Денис Валентинович Симоненков (simon@iao.ru); Екатерина Анатольевна Филимоненко (filii.008@mail.ru); Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Егор Григорьевич Язиков (yazikoveg@tpri.ru); Диана Александровна Рычкова; Сергей Сергеевич Ильенок.

характеристика данных пунктов измерения определяется не только их существенно различной удаленностью от центра регионального урбанизированного источника — г. Томска, но и преобладающим в регионе исследования западно-юго-западным воздушным переносом, очевидно, усиливающим это различие при отмеченном взаиморасположении пунктов пробоотбора и города.

На территории площадок указанных пунктов измерений пробы снега отбирали в марте 2013 г., в период полного накопления загрязняющих веществ в снеге за весь зимний период. Отбор проб осуществляли на всю мощность снегового покрова за исключением 5 см слоя над почвой. Подобная методика отбора снега исключает флюктуации направления ветра, непостоянство выбросов и дает средневзвешенную величину загрязнения, усредненную естественным путем за продолжительный период времени — с момента снегостава до начала отбора. Отбор и подготовку проб проводили согласно нормативным методикам [3–5] с учетом многолетнего практического опыта коллектива кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ [6–8]. Всего было отобрано и подготовлено 11 проб снега. Объект исследований — твердый осадок снега, полученный путем фильтрации талой снеговой воды через бумажные фильтры типа «синяя» лента. Пробы твердого осадка снега (твердые частицы снеговой воды) представляют собой пылевые аэрозоли, осажденные на поверхность снегового покрова.

На двух наблюдательных площадках измерялась счетная концентрация аэрозольных частиц в воздухе с помощью многоканальных аэрозольных счетчиков GRIMM 1.109/1.108 (31 и 15 каналов соответственно), которые входят в состав измерительных комплексов ИОА СО РАН соответственно на ТОР-станции и полигоне «Фоновый» (Киреевск). В Академгородке помимо отбора интегральных за зиму проб снега с января по март в течение 5–10 сут ежемесячно производился отбор аэрозольного вещества на фильтры типа АФА-ХА-20. Средний объем аспирированного через каждый фильтр воздуха составил около 600 м³.

Величина пылевой нагрузки (P_n , мг/(м² · сут)) и элементный состав пылевого аэрозоля на территории Станции высотного зондирования в Академгородке и полигона-обсерватории «Фоновый» ИОА СО РАН по данным изучения твердого осадка снега в зимний сезон 2012/13 г.

Элемент	Содержание в твердом осадке снега C_i , мг/кг			Коэффициент концентрации		
	Станция высотного зондирования в Академгородке ($C_{i\text{Ак}}$)	Полигон-обсерватория «Фоновый» ($C_{i\text{П}}$)	Региональный фон ($C_{i\text{Ф}}$) [6]	$C_{i\text{Ак}}/C_{i\text{П}}$	$C_{i\text{Ак}}/C_{i\text{Ф}}$	$C_{i\text{П}}/C_{i\text{Ф}}$
1	2	3	4	5	6	7
P_n	65	6,3	7			
Na, %	0,51	0,45	0,15	1,1	3,4	3,0
Ca, %	1,12	0,90	0,82	1,3	1,4	1,1
Sc	7,5	5,7	7,1	1,3	1,1	0,8
Cr	71	79	110	0,9	0,6	0,7
Fe, %	2,24	1,55	1,87	1,4	1,2	0,8
Co	10,6	7,9	10,3	1,3	1,0	0,8
As	11,4	18,1	0,5	0,6	22,8	36,1

Данные с метеокомплексов, входящих в состав обсерваторий, позволили построить «розы» ветров в выбранных пунктах пробоотбора за весь период снегонакопления. Сопоставление различных направлений переноса или штилевых ситуаций со средними кривыми дисперсного состава за эти же периоды позволило сделать предварительные выводы о преобладающих источниках поступления пылевых аэрозольных частиц, накапливаемых в снеговом покрове, на каждой наблюдательной площадке. Данные счетной концентрации частиц были усреднены в зависимости от направления ветра в каждом пункте измерений и представлены здесь в единицах объемной концентрации, численно равной массовой при условии плотности аэрозольного вещества в частицах 1 мг/мл. В связи с тем что на фоновом полигоне периодически отсутствовали данные по направлению ветра, для получения этих сведений были использованы данные измерений на ближайшей метеостанции, расположенной в п. Кожевниково; там же брались данные по количеству выпавших осадков.

Химический состав твердого осадка снега и аэрозолей, собранных на фильтры, определялся инструментальным нейтронно-активационным анализом в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии ТПУ. Вещественный состав проб изучался на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой для микроанализа Bruker XFlash-4010 в учебно-научной лаборатории электронно-оптической диагностики инновационного научно-образовательного центра.

Результаты и их обсуждение

Анализ данных показал, что величина пылевой нагрузки в районе Станции высотного зондирования ИОА СО РАН в Академгородке составила 65 мг/(м² · сут), что в 2,5 раза выше данного показателя для территории Академгородка в зимние сезоны 2006 и 2007 гг. [7] (таблица).

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7
Br	5,9	4,3	2,9	1,4	2,0	1,5
Rb	38	35	55	1,1	0,7	0,6
Sr	149	121	100	1,2	1,5	1,2
Sb	3,3	4,5	2,3	0,7	1,4	2,0
Cs	2,2	2,0	3,5	1,1	0,6	0,6
Ba	636	304	100	2,1	6,4	3,0
La	23,9	20,8	2,8	1,2	8,5	7,4
Ce	53,2	48,5	10,3	1,1	5,2	4,7
Nd	20,2	14,1	1,6	1,4	12,6	8,8
Sm	4,17	2,86	0,57	1,5	7,3	5,0
Eu	0,7	0,5	1,1	1,4	0,7	0,5
Tb	0,62	0,46	0,06	1,3	10,3	7,7
Yb	2,2	1,7	0,2	1,3	11,1	8,4
Lu	0,306	0,218	0,075	1,4	4,1	2,9
Ta	0,7	0,5	0,1	1,4	7,1	5,0
Au	0,03	0,06	0,22	0,6	0,1	0,3
Th	6,5	5,3	2,9	1,2	2,2	1,8
U	2,7	1,9	0,2	1,4	13,3	9,4

П р и м е ч а н и е . $P_n = P_o/S$, P_o — масса твердого осадка снега, мг; S — площадь шурфа, m^2 ; t — время от даты снегостава до даты отбора пробы, сут; коэффициент концентрации — отношение содержания элемента в твердом осадке снега к его фоновому содержанию (региональный фон [6] и данные содержания в пробах с территории полигона-обсерватории «Фоновый»).

Вероятно, данные различия связаны с появлением дополнительных источников загрязнения на территории Академгородка — строительство сооружений и элементов инфраструктуры согласно плану развития технико-экономической зоны в данном районе. Пылевая нагрузка на территории полигона-обсерватории «Фоновый» составляет 6,3 $mg/(m^2 \cdot \text{сут})$, что в 4 раза ниже данного показателя в зимние сезоны 2006 и 2007 гг. [7] и сопоставимо с региональным фондом — 7 $mg/(m^2 \cdot \text{сут})$ [6]. Резкое снижение этой величины связано с уменьшением в составе твердого осадка снега содержания минеральных частиц кварца, имеющих высокий удельный вес, поступающих за счет ветровой эрозии берегов р. Оби.

Расчет отношения содержания элементов в пробах твердого осадка снега с территории Станции высотного зондирования в Академгородке к содержанию элементов в пробах, взятых на полигон-обсерватории «Фоновый», показал, что пробы с территории Академгородка в большей степени обогащены Ba. Полученные данные сопоставимы с исследованиями состава твердого осадка снега с территории Академгородка в 2006 и 2007 гг. [7].

Кроме того, в пробах аэрозолей, собранных на фильтры осенью 1999 г. [9] и в зимний сезон 2012/13 г., также фиксировалось высокое содержание Ba (рис. 1). Вероятным источником поступления данного элемента являются выбросы объектов теплоэнергетики. Следует отметить, что повышенные концентрации Ba были определены в пробах твердого осадка снега из окрестностей ГРЭС-2 города [10].

Пробы с территории полигона-обсерватории в значительной степени обогащены Sb, As и Au. Следует отметить, что в пробах твердого осадка снега с территории полигона-обсерватории в 2006 г. также отмечалась повышенная концентрация Au [7].

Пробы с территории двух наблюдательных станций в равной степени в повышенных концентрациях содержат La, Ce, Sm, Th, Yb, Lu, Ta, Th, Br, Sb и Na относительно регионального фона. Содержание остальных элементов в пробах находится на уровне фона, что согласно работам [2, 3] свидетельствует об их общих региональных источниках.

Анализ элементного состава аэрозолей, собранных на фильтры в зимний сезон 2012/13 г., показал неравномерный ход концентраций ряда токсичных элементов в течение зимнего сезона.

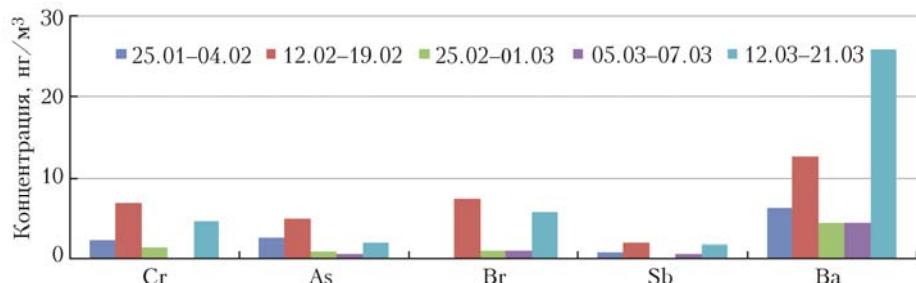
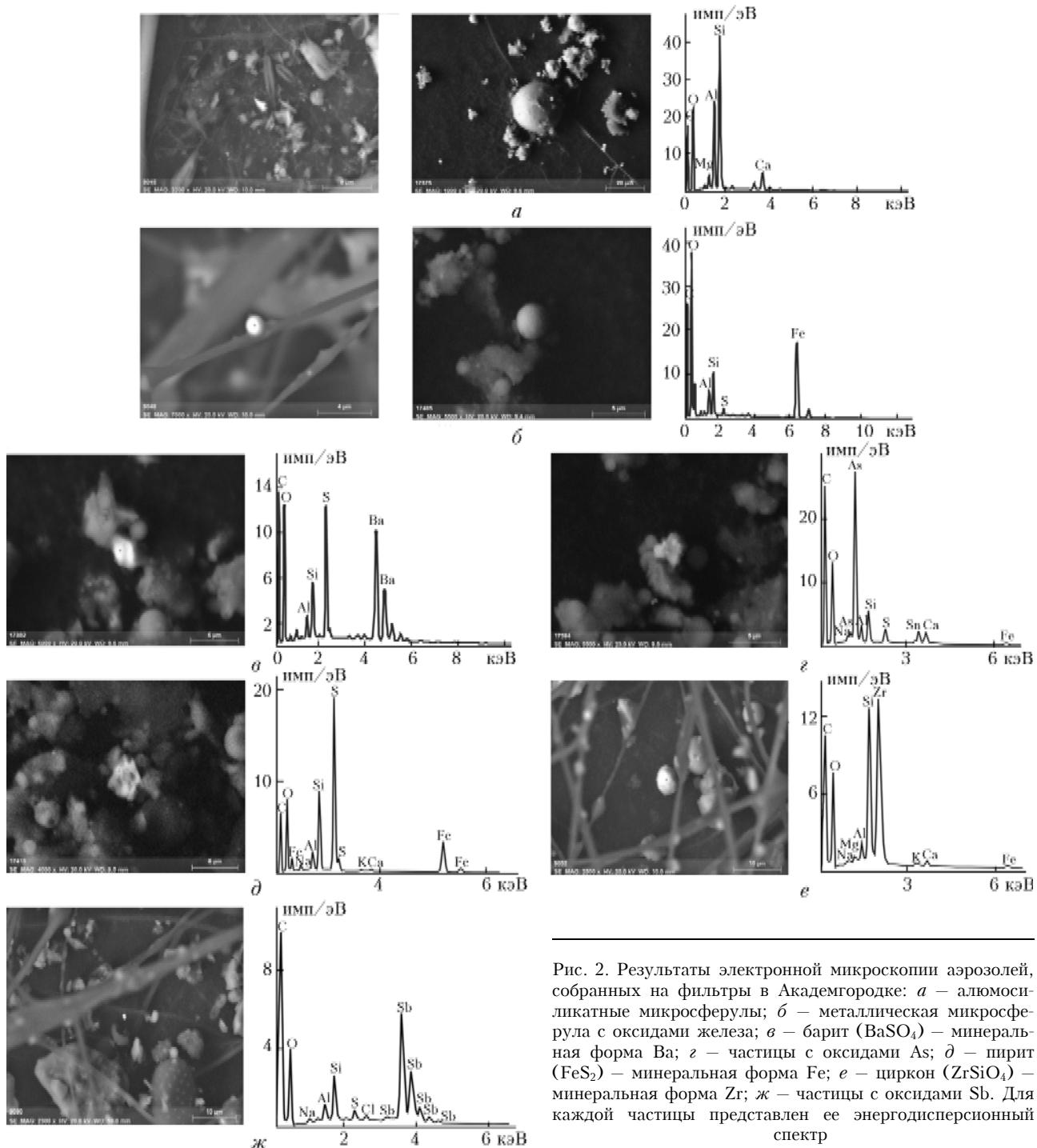


Рис. 1. Концентрация токсичных элементов в составе аэрозолей в воздухе на территории Станции высотного зондирования ИОА СО РАН в Академгородке в зимний сезон 2012/13 г.

Результаты изучения на электронном микроскопе вещественного состава проб твердого осадка снега и фильтров с собранными аэрозольными частицами возле Станции высотного зондирования ИОА СО РАН в Академгородке показали в большей степени их идентичный состав — минералы группы алюмосиликатов (кварц, полевые шпаты, слюды и глинистые минералы), барит, алюмосиликатные и металлические микросферулы, угольные частицы.



Подобные минеральные и техногенные частицы были нами обнаружены ранее в составе проб твердого осадка снега с территории Академгородка [7] и промышленных районов г. Томска [8, 10].

Результаты электронной микроскопии показали, что основу грубодисперсной фракции ($D = 2 \div 4 \text{ мкм}$) аэрозолей, собранных на фильтры, составляют минералы группы алюмосиликатов размером от 2 до 26 мкм (рис. 2).

Кроме того, выявлены частицы барита (минеральная форма $\text{Ba}-\text{BaSO}_4$) размером от 2 до 3 мкм, пирита (минеральная форма $\text{Fe}-\text{FeS}_2$) – 4,5 мкм, циркона (минеральная форма $\text{Zr}-\text{ZrSiO}_4$) – от 4 до 5 мкм. Субмикронная фракция ($D = 0,4 \div 1,5$ мкм) представлена частицами с оксидами Sb размером 1 мкм и с оксидами As размером 1–1,5 мкм. Наши данные сопоставимы с данными работы [11], в которой показано, что на субмикронных аэрозолях концентрируются наиболее токсичные металлы (Cd, As, Sb, Cu, Cr).

В пробах обнаружены техногенные частицы – алюмосиликатные и металлические микросферулы, содержащие оксиды железа, входящие в состав грубодисперской и субмикронной фракций аэрозолей. Размер алюмосиликатных микросферул в пробах составляет 1,7–25 мкм, тогда как размер металлических микросферул – от 0,9 до 2,9 мкм. Эти тех-

ногенные образования характерны для выбросов от теплоэлектростанций, обнаружено их высокое содержание в золе уноса и твердом осадке снега из окрестностей теплоэлектростанций, в том числе и г. Томска [8, 10].

Поступление пылевого аэрозоля с комплексом химических элементов на территорию Академгородка связано с ветровым переносом загрязнений со стороны г. Томска. По данным [12], в зимние периоды в Академгородке преобладают западные и юго-западные ветры – перенос пылевого аэрозоля осуществляется из центральной и южной частей города. График средней объемной концентрации аэрозоля в Академгородке в зимний сезон 2012/13 г. (рис. 3, б) показывает аномальный максимум, который объясняется тем, что в определенный период при штиле в городе наблюдалась смоговая ситуация. При исключении этих случаев штиль вписывается

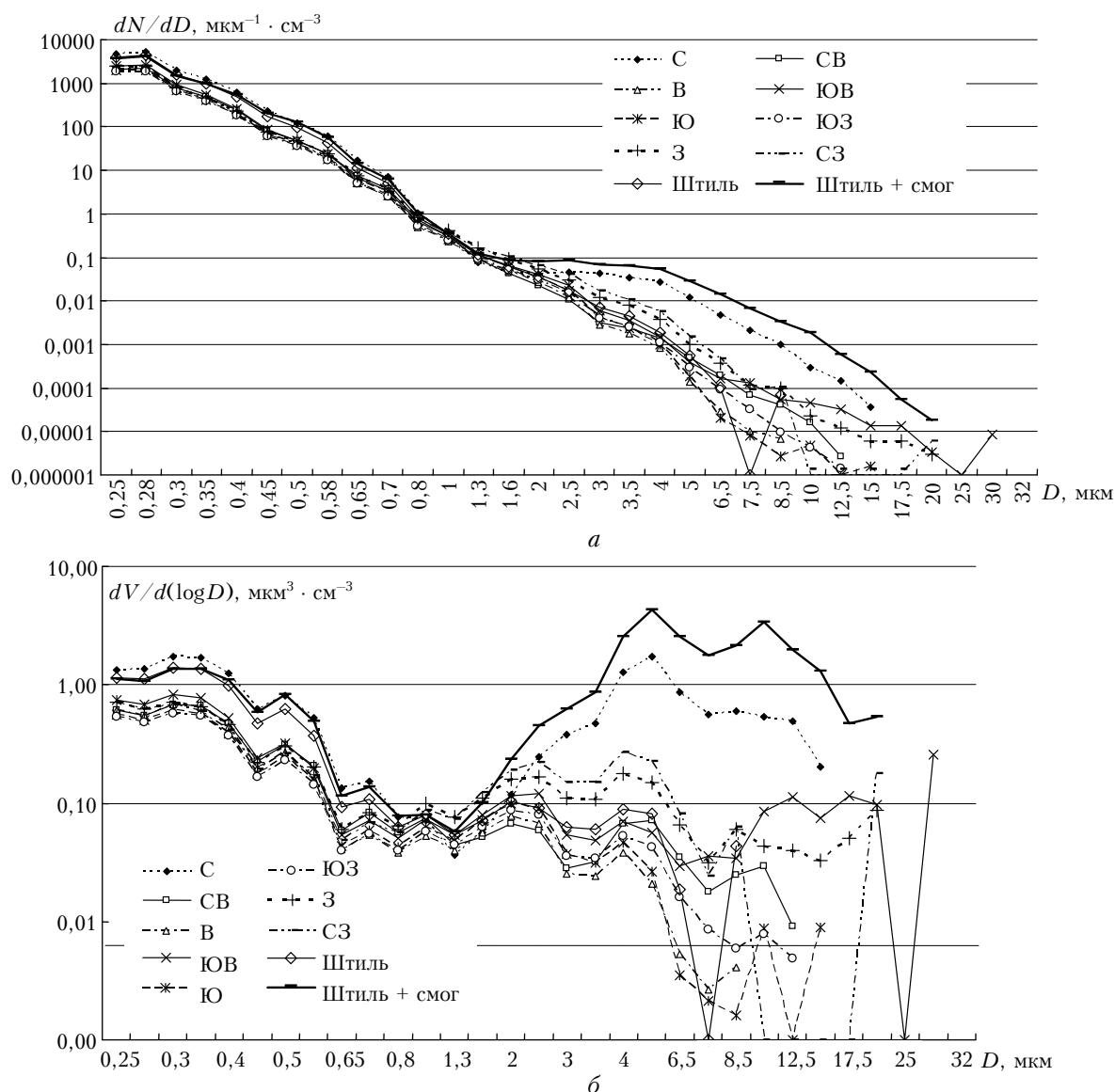


Рис. 3. Средние кривые дифференциального распределения счетной концентрации аэрозоля (а) и средняя объемная концентрация аэрозоля (б) по размеру в воздухе Академгородка в зависимости от погодно-ветрового режима за период 01.11.2012–23.03.2013 г.

в общую картину, а максимальный перенос наблюдается с северного направления (с северо-восточной части города).

Кроме того, наши многолетние исследования загрязнения снегового покрова показали, что специализация проб твердого осадка снега, содержащего пылевой аэрозоль, на территории г. Томска и Томского района проявляется в повышенных концентрациях U, As, Ba, Br, Sb, Ag, Hg и редкоземельных элементов относительно фона [6, 8].

Поступление пылевого аэрозоля с комплексом химических элементов на территорию полигона-обсерватории «Фоновый» может идти за счет вклада отдаленных антропогенных источников – локальные котельные, частный сектор в населенных пунктах Кожевниковского района, автотранспорт, а также промышленных предприятий гг. Томска и Новоси-

бирска. Согласно работе [13] при сжигании углей на локальных котельных концентрации токсичных микроэлементов в зольных отходах в 1,2–115 раз выше, чем при сжигании такого же угля на мощных ГРЭС или ТЭС.

Из сравнения результатов наблюдения в зимний сезон 2012/13 г. распределений дисперсного состава аэрозоля в районе города (рис. 3, *a*) и в фоновом районе (рис. 4, *a*) видно, что в целом счетная концентрация в Академгородке по сравнению с фоновым районом выше примерно на полпорядка величины, а в области 1–1,5 мкм – схождения мелкодисперсной (как правило, продукт газофазных реакций) и грубодисперсной (дисперсионного происхождения) фракций – концентрации очень близки. Такое сочетание говорит о значительно большей динамике процессов аэрозолеобразования и стока частиц в городе

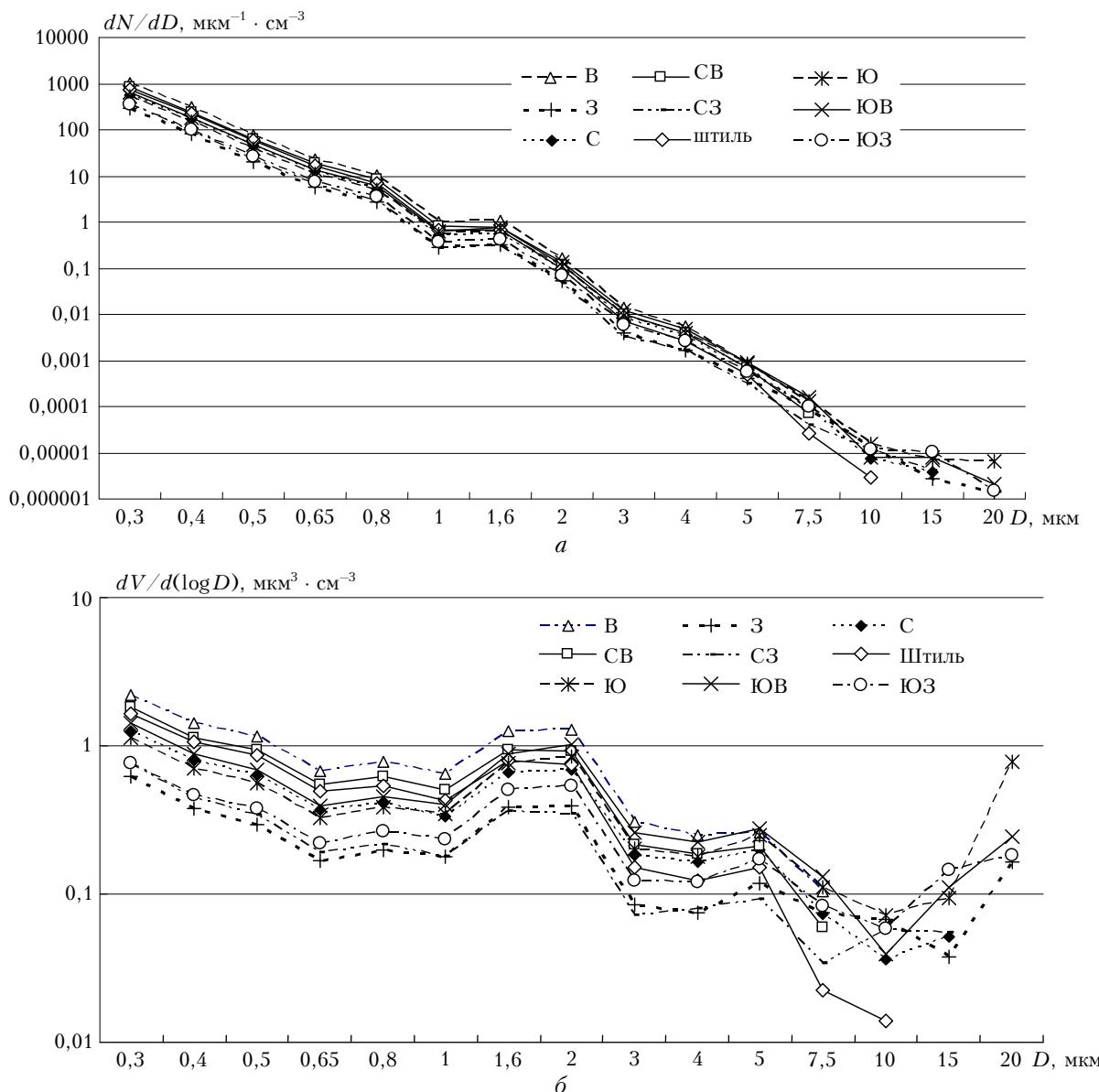


Рис. 4. Средние кривые дифференциального распределения счетной концентрации аэрозоля (*a*) и средняя объемная концентрация аэрозоля (*b*) по размеру в воздухе на территории полигона-обсерватории «Фоновый» в зависимости от направления ветра на метеостанции с. Кожевниково за период 01.11.2012–9.03.2013

и поэтому о существенно большей доле вероятности его происхождения в данном случае из близких местных источников. Этим объясняется и очевидно большая зависимость кривых дисперсного состава от ветрового режима, особенно в грубодисперсной области, в городе по сравнению с фоновым районом. Тем не менее для фонового пункта измерений также имеются характерные особенности поведения дисперсных кривых аэрозоля в зависимости от направления ветра. Так, максимальная концентрация аэрозоля, но уже в области мелких размеров 0,3–3 мкм, фиксируется с восточным переносом, давая основания полагать, что газы-предшественники этого аэрозоля происходят из источников Томской агломерации. Кроме того, на полигоне-обсерватории «Фоновый» значительный вклад южные направления ветра вносят в перенос частиц крупного размера (15–20 мкм), которые, вполне вероятно, по каньону р. Оби переносятся от Новосибирского мегаполиса. При южном направлении ветра за период с 01.11.2012 по 03.03.2013 выпало 37,8 мм снега. Таким образом, основная доля аэрозоля в состав твердого осадка снега вносится с южным и юго-западным направлениями ветра.

Заключение

Синхронный анализ метеоданных, дисперсного, элементного и минерального состава аэрозольных частиц, отобранных на фильтры, и твердого осадка снега, содержащего пылевые частицы аэрозоля, позволил определить их возможные источники на территории городской и фоновой наблюдательных станций ИОА СО РАН. Исследования элементного состава твердого осадка снега показали, что пробы с территории Станции высотного зондирования ИОА СО РАН в Академгородке значительно обогащены Ва, тогда как пробы с полигоном-обсерватории «Фоновый» – Sb, As и Au. В зимний сезон 2012/13 г. на территории Академгородка максимальный перенос аэрозольных частиц практически всего измеряемого спектра размеров наблюдается с северного направления – со стороны восточной части северного округа г. Томска. Анализ вещественного состава твердого осадка снега и аэрозольных частиц, отобранных на фильтры в Академгородке, показал их идентичность между собой и с пробами твердого осадка снега с территории г. Томска. Выявлены минеральные формы макро- и микроэлементов в составе субмикронной и грубодисперсной фракций аэрозоля. На полигоне «Фоновый» значительный вклад в перенос частиц размером 15–20 мкм вносят южные ветры – со стороны г. Новосибирска; максимум концентрации частиц размером 0,3–3 мкм дает восточный перенос – со стороны Томска и Томского района.

A.V. Talovskaya, D.V. Simonenkov, E.A. Filimonenko, B.D. Belan, E.G. Yazikov, D.A. Rychkova, S.S. Il'enok. Study of aerosol composition in Tomsk region background and urban stations (the winter period 2012/13).

The paper shows the results of aerosol quasi-synchronous study. We have researched chemical, mineral, and disperse composition of the insoluble fraction of aerosols in snow as well as PM2.5. In winter period 2012/13 samples were collected in the background and urban sites where IAO SB RAS stations are located. There is a good correlation between obtained and synoptic data. It makes it possible to detect some sources of aerosols. Studies revealed the mineral modes of some chemical elements in the insoluble fraction of aerosols in snow and PM2.5.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (МК 951.2013.5).

1. Донченко В.К., Ивлев Л.С. Об идентификации аэрозолей разного происхождения // Мат-лы 3-й Междунар. конф. «Естественные и антропогенные аэрозоли». СПб.: НИИХ СПбГУ, 2003. С. 41–51.
2. Аэрозоли Сибири / [И.С. Андреева и др.]; отв. ред. К.П. Куценогий; РАН, Сиб. отд-ние, Ин-т химической кинетики и горения [и др.]. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 548 с. (Интеграционные проекты СО РАН, вып. 9).
3. Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
4. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве: утв. Главным государственным санитарным врачом СССР от 15.05.1990 г., № 5174-90: URL: <http://www.law.edu.ru/norm/norm.asp?normID=1275817> (дата обращения: 10.02.2011).
5. Документы о состоянии загрязнения атмосферы в городах для информирования государственных органов, общественности и населения. Общие требования к разработке, построению, изложению и содержанию. РД 52.04.667-2005. М.: Метеоагентство Росгидромета, 2006. 60 с.
6. Язиков Е.Г. Экогеохимия территорий Западной Сибири: Монография. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany, 2011. 360 с.
7. Таловская А.В., Язиков Е.Г., Панченко М.В., Козлов В.С. Мониторинг потоков аэрозольных выпадений в фоновых районах Томской области в зимний период 2006 и 2007 гг. // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21, № 6. С. 498–503.
8. Таловская А.В. Геохимическая характеристика пылевых атмосферных выпадений на территории г. Томска // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 6. С. 519–524.
9. Аршинова В.Г., Белан Б.Д., Рассказчикова Т.М., Симоненков Д.В. Влияние города Томска на химический и дисперсионный состав аэрозоля в приземном слое // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21, № 6. С. 913–916.
10. Филимоненко Е.А., Таловская А.В., Язиков Е.Г., Чумак Ю.В., Ильинок С.С. Минералогия пылевых аэрозолей в зоне воздействия промышленных предприятий г. Томска // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 760–765.
11. Кулматов Р.А., Абдуллаев Б., Кист А.А., Борисова Л.И., Борисов Н.Б. Содержание и формы нахождения тяжелых металлов в атмосферном воздухе и осадках // Геохимия. 1983. № 10. С. 1447–1452.
12. Ляпина Е.Е. Ртуть в аэрозолях г. Томска // Оптика атмосф. и океана. 2013. Т. 26, № 6. С. 490–493.
13. Арбузов С.И., Волостнов А.В., Ершов В.В., Рухманов Л.П., Миронов В.С., Машенькин В.С. Геохимия и металлоносность углей Красноярского края. Томск: СТТ, 2008. 300 с.